

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.094.859

②1 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.46467

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt..... 23 décembre 1970, à 15 h 37 mn.
Date de la décision de délivrance..... 10 janvier 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 5 du 4-2-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.).. B 60 c 11/00/C 08 d 7/00, 9/00, 13/00.

⑦1 Déposant : Société dite : PPG INDUSTRIES, INC., résidant aux États-Unis d'Amérique.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Office Blétry.

⑤4 Bandes de roulement de bandages pneumatiques ou autres.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à des bandes de roulement de bandages et, plus spécifiquement, à des bandes de roulement de bandages en caoutchouc renforcé à la silice.

Les bandes de roulement de bandages en caoutchouc renforcé à la silice antérieurement connues avaient certaines caractéristiques extrêmement souhaitables; par exemple, les bandages en caoutchouc renforcé à la silice sont connus comme ayant une bonne résistance au déchirement, aux coupures, au fendillement ou à la fissuration par flexion, au vieillissement et au dérapage. En outre, la silice confère une faible coloration aux bandages. De ce fait, on peut fabriquer des bandages blancs ou colorés avec des vulcanisats renforcés à la silice.

La présente invention fournit une bande de roulement de bandage en caoutchouc renforcé à la silice, qui conserve les avantages fondamentaux antérieurement reconnus par les techniciens et qui possède en outre une résistance à l'usure considérablement augmentée en comparaison de celle des bandes de roulement antérieures de bandages en caoutchouc renforcé à la silice. De plus, la présente invention fournit une amélioration substantielle d'autres caractéristiques par rapport aux compositions de caoutchouc renforcé à la silice antérieures; par exemple, sont améliorés le temps de vulcanisation, la viscosité, les valeurs des modules, la résistance à la traction, la résistance au fluage à froid (exprimée par la force de compression à laquelle un petit cylindre de caoutchouc ne reprend plus son état initial après avoir subi un fluage à froid), et l'hystérésis ou l'échauffement.

La composition de caoutchouc utilisée pour fabriquer la bande de roulement de bandage suivant la présente invention comprend un pigment siliceux de renforcement, un agent d'accouplement et un polymère caoutchouteux. En outre, la composition de caoutchouc peut contenir n'importe lesquels des divers additifs habituellement inclus dans les compositions de caoutchouc utilisées pour la fabrication des bandes de roulement de bandages, tels que, au choix, des accélérateurs (par exemple, des guanidines), des activateurs (par exemple, de l'oxyde de zinc), des charges huileuses (par exemple, un mélange de 76% d'hydrocarbures aromatiques et de 26% d'hydrocarbures naphthéniques, fabriqué et vendu par Sun Oil Company sous la marque de fabrique Sundex 53), des agents de vulcanisation (par exemple du soufre), etc.

La présente invention concerne principalement les bandes de

roulement de bandages pneumatiques; toutefois, d'une façon plus générale, elle peut inclure également les bandes de roulement destinées à d'autres types de bandages. Suivant la présente invention, est principalement envisagé le type de polymère caoutchouteux employé de façon typique pour les bandes de roulement de bandages, par exemple, le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc de butadiène, et le caoutchouc naturel. Cependant, d'une façon plus générale, la présente invention peut s'appliquer également à d'autres types de caoutchouc employés pour les bandes de roulement de bandages.

Les pigments siliceux employés de préférence suivant l'invention sont ceux obtenus par la précipitation des silicates solubles, par exemple, la silice produite suivant la méthode décrite dans le brevet américain n° 2 940 830. Ces pigments ont une teneur en SiO_2 d'au moins 50% et habituellement supérieure à 80% en poids, ces pourcentages étant évalués en silice anhydre. Le pigment siliceux doit avoir, pour être convenable, une taille des particules élémentaires comprise entre 50 et 10 000 angströms, de préférence entre 50 et 400 et, mieux encore, entre 150 et 300 angströms. La surface spécifique BET du pigment, mesurée avec emploi d'azote gazeux, est de préférence comprise entre 50 et 600, habituellement entre 70 et 300 m^2/g . La méthode BET de mesure de la surface spécifique est décrite dans la revue Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, page 304 (1930). Une forme commerciale typique d'un tel pigment siliceux de renforcement est fabriquée et vendue par PPG Industries, Incorporated, sous la marque de fabrique Hi-Sil 233.

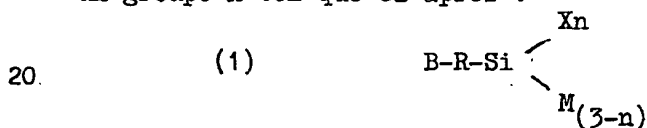
Suivant la présente invention, il a été découvert que l'on peut préparer des bandes de roulement de bandages excellentes en ajoutant un agent d'accouplement à la composition de caoutchouc.

Un agent d'accouplement est une substance qui établit une connexion ou une liaison entre, dans ce cas, la silice et le caoutchouc. La présente invention a principalement pour but l'emploi d'un mercaptosilane tel que le mercaptopropyl triméthoxysilane comme agent d'accouplement; cependant, d'une façon plus générale, la présente invention peut inclure d'autres agents d'accouplement. Le mercaptopropyl triméthoxysilane est un agent d'accouplement connu. Par exemple, le brevet américain n° 3 350 345 dévoile l'emploi du γ -mercaptopropyl triméthoxysilane comme agent d'accouplement à utiliser d'une façon générale dans les bandages. Cependant, il n'avait pas été antérieurement reconnu que le

mercaptopropyl triméthoxysilane a un effet très important sur l'usure par la route.

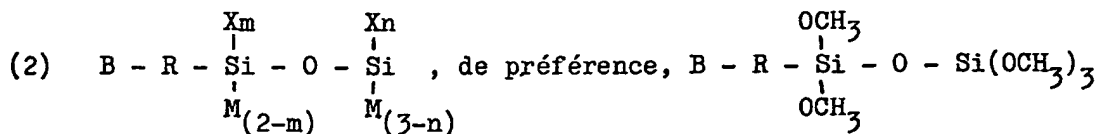
Un agent d'accouplement tel qu'utilisé dans la bande de roulement de bandage suivant la présente invention est un composé difonctionnel, qui peut être représenté par les formules générales des types A-R-B, (A-R-B)₂, et (B-R-A)₂. A représente un groupe fonctionnel qui est capable de se lier physiquement ou chimiquement à une particule de silice, une telle liaison étant établie, par exemple, entre un atome de silice de l'agent d'accouplement et un atome d'oxygène de la particule de silice. B représente un groupe fonctionnel capable de se lier chimiquement ou physiquement au polymère caoutchouteux, une telle liaison étant établie, par exemple, entre un atome de soufre de l'agent d'accouplement et le polymère caoutchouteux. R représente un groupe bifonctionnel capable de relier A à B.

Le groupe A préféré est un groupe silane ou n'importe quel groupe qui fournira un atome de silicium, qui assurera la liaison avec la particule de silice. L'agent d'accouplement A-R-B peut comprendre un groupe A tel que ci-après :

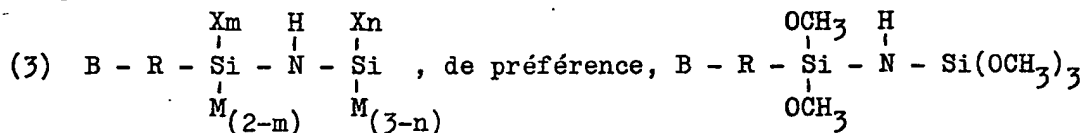


Les lettres auront les mêmes significations dans tout ce texte. X est n'importe quel radical qui réagira avec les silanols présents dans la silice, en permettant ainsi à l'atome de silicium de l'agent d'accouplement de se lier à un atome d'oxygène de la silice. X peut être, par exemple, un halogénure. L'halogénure devrait être libéré sous forme d'acide halogénhydrique. X peut aussi être un oxy-groupe OR'. R' et M sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkaryle ou acyle, ou ces mêmes groupes portant des substituants tels que des atomes d'halogène. R' et M sont de préférence des groupes hydrocarbonés contenant de 1 à 10 atomes de carbone et n est le nombre 1, 2 ou 3. Le groupe fonctionnel A est de préférence le triméthoxysilane -Si(OCH₃)₃ ou le triéthoxysilane -Si(OCH₂CH₃)₃.

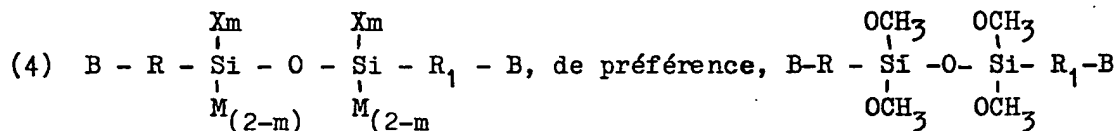
En outre, le groupe fonctionnel A peut être ce qui est indiqué ci-après :



5 où m est 1 ou 2



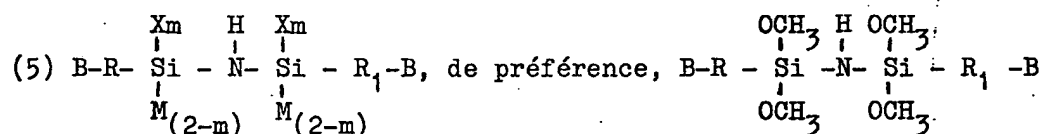
10



15

où R_1 , tel qu'il est envisagé dans la présente demande, est l'un quelconque des groupes indiqués ci-après comme groupes R

20

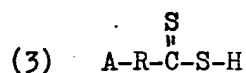
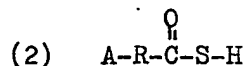
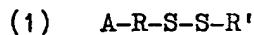


En envisageant la présente invention sous un aspect plus large, le groupe A peut inclure d'autres groupes fonctionnels capables de former une liaison stable avec une particule de silice.

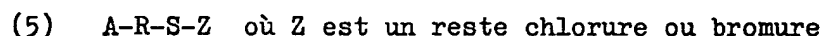
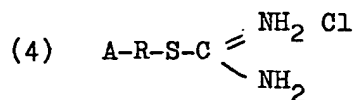
25

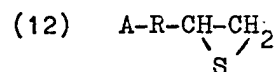
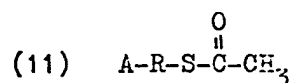
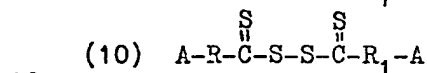
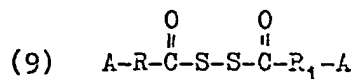
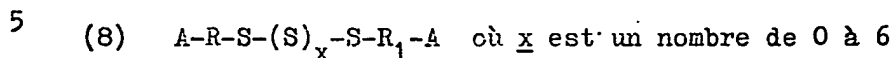
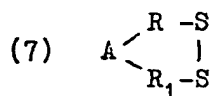
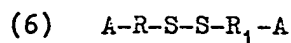
Le groupe B préféré est un groupe mercapto -SH. Cependant, le groupe B peut aussi inclure d'autres groupes capables de fournir un atome de soufre qui assurera la liaison avec le polymère caoutchouteux. Par exemple, les groupes suivants peuvent fournir un tel atome de soufre utilisable pour la liaison :

30



35

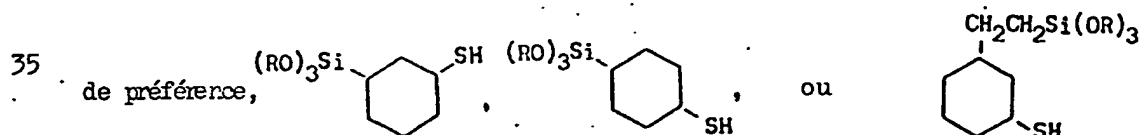
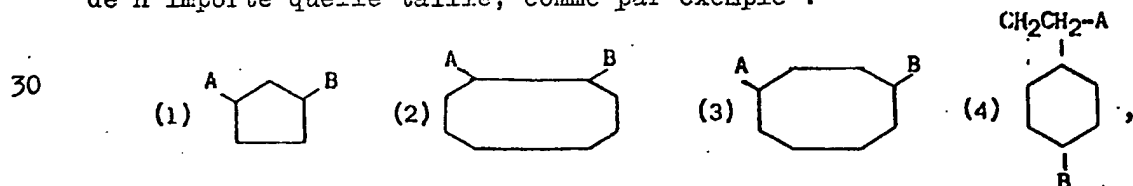




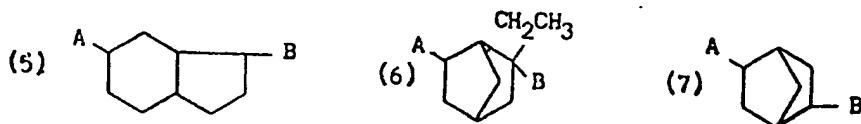
15

En envisageant la présente invention sous un aspect plus large, le groupe B peut inclure d'autres groupes fonctionnels capables de former une liaison stable avec le polymère caoutchouteux.

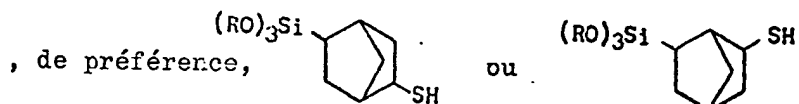
Le groupe R, dans la formule $A-R-B$, est un groupe de connexion et, comme tel, il peut être n'importe quel groupe capable de relier A à B d'une manière stable. Dans certains cas, R peut être une liaison chimique directe entre A et B, mais, généralement, R sera une chaîne hydrocarbonée ou un groupe cyclique. R est de préférence un groupe hydrocarboné contenant 1 à 10 atomes de carbone et, mieux encore, un groupe hydrocarboné alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Cependant, la chaîne hydrocarbonée peut être plus longue et peut être ramifiée. Le groupe R peut aussi être un groupe cycloalkyle saturé de n'importe quelle taille, comme par exemple :



Le groupe cycloalkyle saturé peut porter des substituants tels que des groupes méthyle, éthyle ou propyle. Les groupes fonctionnels A et B peuvent aussi être liés soit directement au groupe cycloalkyle soit au substituant. Le groupe R peut encore être un groupe bicycloalkyle tel que :

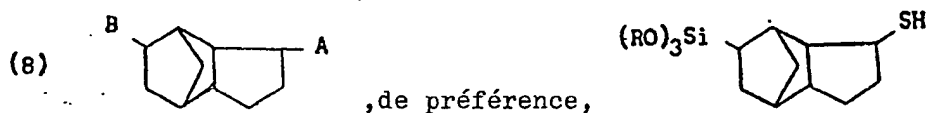


10



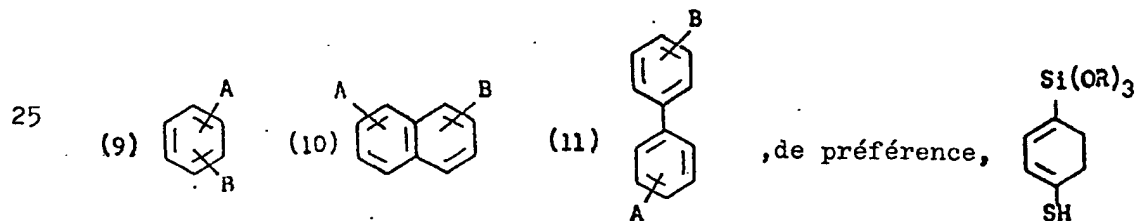
15

Le groupe R peut également être un groupe tricycloalkyle tel que :



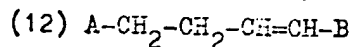
20

R peut être un groupe aryle tel que :



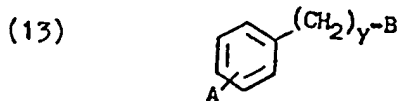
30

R peut être un groupe alkyle non saturé tel que :

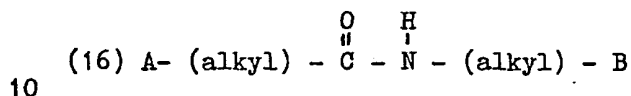
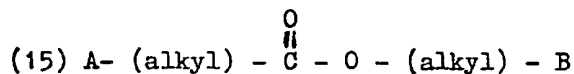
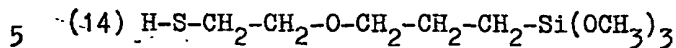


R peut être un groupe aralkyle tel que :

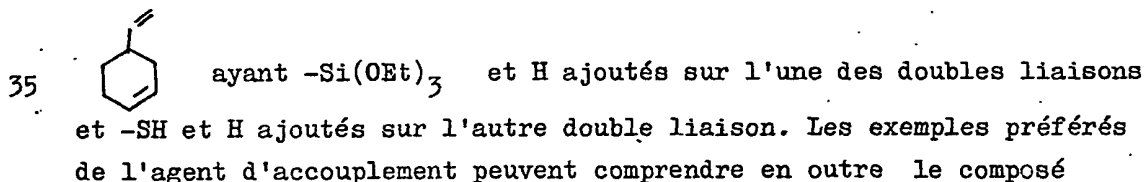
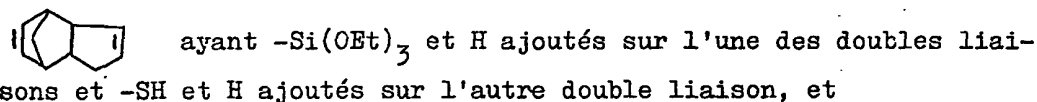
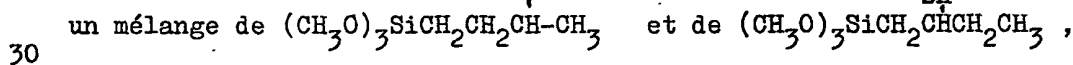
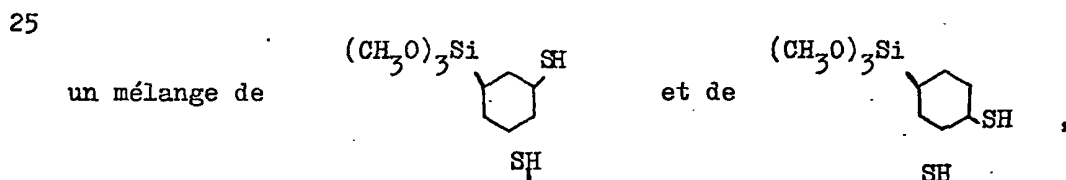
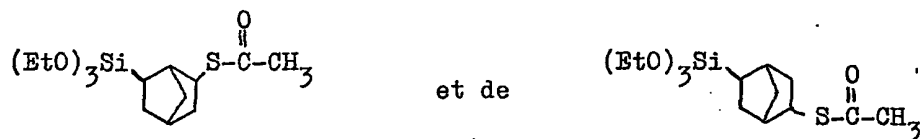
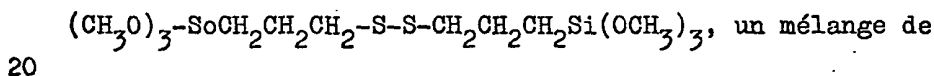
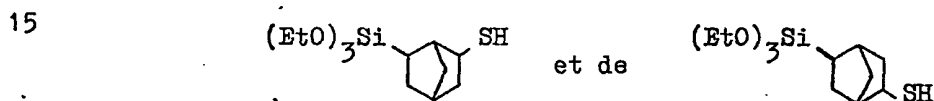
35

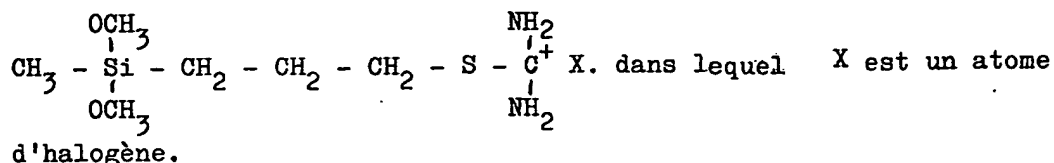


dans lequel y est n'importe quel nombre compris entre 1 et 4. De plus, R peut être n'importe quelle combinaison de groupes organiques liés ensemble, telle qu'un éther, un ester, ou un amide, de façon typique



Des exemples préférés de l'agent d'accouplement A-R-B sont le mercaptopropyl triméthoxysilane, le mercaptopropyl triéthoxysilane, un mélange de





- 5 Sauf indication contraire, les ingrédients mentionnés ci-après seront évalués en parties en poids. De plus, les formules seront basées sur 100 parties de caoutchouc. De façon typique, la composition de caoutchouc employé dans les bandes de roulement de bandages suivant la présente invention peut comprendre 100 parties de caoutchouc,
- 10 tel qu'un caoutchouc styrène-butadiène, 5 à 100 parties de silice (de préférence 40 à 90 parties) telle que le pigment siliceux de renforcement Hi-Sil 233 (marque de fabrique de PPG Industries, Inc.); 0,1 à 15 parties d'un agent d'accouplement (de préférence 1 à 3 parties) tel que le mercaptopropyl triméthoxysilane; et les agents de vulcani-
- 15 sation classiques au soufre ou à un peroxyde. L'agent de vulcanisation au soufre peut comprendre 0,5 à 3 parties de soufre, 2 à 5 parties d'oxyde de zinc, et 0,5 à 2 parties d'un accélérateur. Un agent de vulcanisation à un peroxyde peut comprendre 1 à 4 parties de peroxyde de dicumyle, tel que le produit Dicap 40C (marque de fabrique de
- 20 Hercules Powder Company, Inc.). Bien qu'ils ne soient pas essentiels, d'autres additifs classiques du caoutchouc ne sont pas nuisibles. De tels autres additifs peuvent être des noirs de carbone, des huiles, des plastifiants, des anti-oxydants, et des colorants.

- L'agent d'accouplement peut être ajouté à n'importe laquelle
- 25 des nombreuses étapes de la préparation de la composition de caoutchouc. Par exemple, on a obtenu des compositions de caoutchouc satisfaisantes en faisant réagir le composé organique difonctionnel, de préférence un mercaptoalkyl triméthoxysilane, avec la silice, avant d'incorporer la silice à la charge du caoutchouc, par exemple en revê-
- 30 tant la silice de l'agent d'accouplement. On a aussi obtenu des compositions de caoutchouc satisfaisantes en incorporant l'agent d'accouplement à une charge principale de silice et de latex coprécipités. On peut faire réagir l'agent d'accouplement avec le caoutchouc avant l'incorporation de la silice à celui-ci, ou bien on peut l'ajouter
- 35 à la charge de caoutchouc conjointement avec la silice et divers autres additifs durant le mélange effectué dans un mélangeur Banbury. L'agent d'accouplement peut être sous n'importe laquelle de plusieurs formes, lorsqu'on le fait réagir avec le caoutchouc ou la silice; par exemple,

2094859

70 46467
il peut être à l'état de vapeur. Il peut aussi être ajouté, à l'état
pratiquement pur, dissous dans un solvant organique, ou dissous ou
en suspension dans l'eau.

De préférence, on fait réagir l'agent d'accouplement avec la sili-
5 ce et le caoutchouc avant l'incorporation de divers additifs polaires,
en particulier les savons, les oxydes métalliques (spécialement l'oxyde
de zinc), les amines, les glycols, et les accélérateurs (spécialement
la guanidine), à la charge de caoutchouc. Les exemples suivants illus-
trent la présente invention.

10 EXEMPLE 1

On prépare les compositions de caoutchouc I-A à I-D conformément
aux formules suivantes. La composition de caoutchouc I-A est un
exemple préféré de la présente invention. Les ingrédients indiqués
dans le tableau I sont mélangés dans un mélangeur Banbury pendant
15 environ 5 mn, à une température comprise entre 149 et 160°C.

T A B L E A U I

<u>Compositions de caoutchouc</u>		<u>I-A</u>	<u>I-B</u>	<u>I-C</u>	<u>I-D</u>
Ingrédients (parties en poids)					
5	SBR 1712 (charge principale froide à l'huile de caoutchouc butadiène-styrène)	66	66	68,75	65,75
	Caoutchouc de polybutadiène à teneur élevée en cis	50	50	50	50
	Noir N-285 ¹	---	---	70	70
	Hi-Sil 233 ²	70	70	---	---
10	Noir ³ S-300 ¹	1,0	1,0	---	---
	Mercaptopropyl triméthoxysilane	1,5	---	1,5	---
	Carbowax 4000 (glycol solide)	---	1,5	---	---
	Sundex 790 ⁴ (huile aromatique)	26	26	26	26
	Oxyde de zinc	----	4	4	----
15	Acide stéarique	2	2	2	2
	Phényl-bêta-naphtylamine	1	1	1	1
	Flexamine G ⁵	1	1	1	1

¹ Désignation suivant les normes américaines ASTM.

20 ² Marque de fabrique de PPG Industries, Inc. Silice précipitée, hydratée, ayant une taille des particules élémentaires de 200 angströms, une surface spécifique BET d'approximativement 150 m²/g, et dont l'analyse est la suivante : SiO₂ 87,5%, CaO 0,75%, R₂O₃ 0,95%, NaCl 1,6%, perte de poids à 105°C 6,3%, le complément à 100% étant de l'eau liée.

25 ³ Le noir de carbone est ajouté au caoutchouc chargé à la silice pour colorer le caoutchouc.

⁴ Marque de fabrique de la Sun Oil Company.

⁵ Marque de fabrique de la United States Rubber Company. Mélange physique contenant 65% d'un produit de réaction complexe d'une diarylamine cétonique et 35% d'une N,N'-diphényl-p-phénylène diamine commerciale.

30 La charge de caoutchouc est soumise à un autre malaxage dans un broyeur ouvert et les ingrédients indiqués dans le tableau II sont ajoutés. Le mélange au broyeur est poursuivi pendant environ 10 mn à 82°C.

T A B L E A U II

	I-A	I-B	I-C	I-D
Disulfure de 2,2'-benzothiazole	1,5	1,5	0,7	0,7
Diphényl guanidine	1,5	1,5	0,65	0,65
5 Soufre	2,2	2,2	1,85	1,85
Disulfure de tétraméthyl-thiurame	0,2	0,2	----	----
Charge principale à l'oxyde de zinc (contenant 1/3 de caoutchouc butadiène-styrène et 2/3 d'oxyde de zinc)	6	6	----	----
10				

Les compositions résultantes ont les caractéristiques suivantes :

15

T A B L E A U III

Compo- sition :	Vulcanisa- tion à 90% : (mn)	Viscosité à 100°C 1 : ML 4'	Echauf- fement 2 : (°C)	Résistance au fluage à froid 3 :	Indice d' abrasion Pico 4 :	Indice d' usure sur route 5 :
20 I-A	12,0	52	29,4	13	88	126
I-B	15,5	76	34,4	20	59	86
I-C	19,0	55	59,4	22	106	122
I-D	21,0	48	61,2	24	114	123

25

1 Déterminée suivant la norme américaine ASTM D-1646

2 Déterminé suivant la norme américaine ASTM D-623, méthode A

3 Déterminée suivant la norme américaine ASTM D-395, méthode B

4 Déterminé suivant la norme américaine ASTM D-2228-63T

30

5 Déterminé par Three-T Fleet, Inc., sensiblement comme décrit dans le brevet américain n° 3 397 583. L'exactitude des résultats est à 5 points près.

35

Pour déterminer l'indice d'usure sur route, on prépare un morceau ou une portion de bande de roulement avec chacune des compositions de caoutchouc I-A à I-D. Les portions de bande de roulement sont appliquées sur une carcasse de bandage neuve. On effectue la vulcanisation du bandage en préchauffant les compositions de caoutchouc pendant 35 mn à 99°C, puis en les plaçant dans le moule pendant 17 mn à 166,5°C. Le

bandage est ensuite monté sur une automobile, qui est conduite à 112,6 km/h sur une route à surface dure pendant 7081 km. Il s'agit d'une route en terrain plat comprenant une combinaison de portions courbes et de portions droites. Cette épreuve est appelée combinaison d'usure lente et d'usure rapide. On détermine la quantité de bande de roulement perdue durant l'épreuve et l'indice d'usure sur route fournit une comparaison de l'usure de chacune des portions de bande de roulement basée sur un étalon de référence arbitraire. Les dimensions du bandage sont de 18,67 cm par 35,56 cm. La charge appliquée sur chaque bandage est de 526,166 kgp. Les bandages sont gonflés à une pression effective de 2,249 kg/cm².

Le tableau suivant montre d'autres caractéristiques des compositions de caoutchouc I-A à I-D.

T A B L E A U I V

(Compositions vulcanisées pendant 30 mn à 149°C)

Composition :	Module à 300% d'allongement ⁶ (kg/cm ²)	Résistance à la traction ⁶ (kg/cm ²)	Dureté (Shore A) ⁷
I-A :	48,5	219	57
I-B :	21,8	167,5	62
I-C :	69,7	182	58
I-D :	57,7	182	59

⁶ Déterminées suivant la norme américaine ASTM D-1646

⁷ Déterminée suivant la norme américaine ASTM D-314

Les tableaux III et IV montrent que la composition de caoutchouc I-A a des caractéristiques sensiblement améliorées en tant que bande de roulement de bandage. Ces caractéristiques améliorées englobent le temps de vulcanisation, la viscosité, la résistance à la traction, les valeurs des modules, la résistance au fluage à froid, l'indice d'abrasion Pico, et l'indice d'usure sur route. L'amélioration de l'indice d'usure sur route a une importance particulière. L'examen des valeurs de l'indice d'usure sur route montre que la composition de caoutchouc I-A, qui est un mode préféré de réalisation de la présente

70 46467

2094859

invention, a une résistance à l'usure sur route qui est supérieure de presque 50% à l'indice d'usure sur route de la composition I-B, qui est une composition de caoutchouc renforcé à la silice ne contenant pas l'agent d'accouplement. La composition de caoutchouc I-A
 5 a une résistance au moins égale et peut être même supérieure à celle de la meilleure composition de caoutchouc renforcé au noir de carbone telle que la composition de caoutchouc I-D. On a constaté que l'agent d'accouplement n'avait aucun effet apparent sur la résistance à l'usure des bandes de roulement de bandages renforcées au noir de
 10 carbone.

On a préparé des compositions de caoutchouc I-E à I-H conformément aux formules suivantes. On a mélangé les ingrédients indiqués ci-après dans un mélangeur Banbury pendant 5 mn à une température comprise entre 149 et 160°C.

15

T A B L E A U V

Compositions	I-E	I-F	I-G	I-H
SBR 1502 (caoutchouc butadiène-styrène froid)	98	98	100	100
Noir N-285 *	--	--	60	60
20 Silice Hi-Sil 233 (marque de fabrique)	60	60	---	---
Noir ** S-300 *	1,0	1,0	---	---
Mercaptopropyl triméthoxy-silane	1,5	----	1,5	----
25 Carbowax 4000 (glycol solide)	----	1,5	----	----
Sundex 790 (marque de fabrique d'une huile aromatique)	10	10	10	10
Oxyde de zinc	---	----	4	4
30 Acide stéarique	---	----	2	2
Phényl-bêta-naphtylamine	1	1	1	1
Flexamine G (marque de fabrique)	1	1	1	1

* Voir tableau I, remarque 1

35 ** Voir tableau I, remarque 3

70 46467

2094859

Les ingrédients suivants sont ajoutés au cours d'un malaxage subséquent dans un broyeur ouvert. Le mélange dans ce broyeur dure environ 10 mn et est effectué à environ 82°C.

Composition	I-E	I-F	I-G	I-H
5 Disulfure de 2,2'-benzothiazole	1,5	1,5	0,8	0,8
Di-ortho-tolylguanidine	1,5	1,5	0,3	0,3
Soufre	2,75	2,75	1,85	1,85
Charge principale au ZnO (1/3 de caoutchouc butadiène-styrène et 2/3 d'oxyde de zinc)	6	6	----	----

Les compositions de caoutchouc I-E à I-H sont soumises à des essais suivant les méthodes normalisées décrites ci-dessus. On détermine pour ces compositions les caractéristiques suivantes :

T A B L E A U VI

Compo- sition :	Vulcanisa- tion à 90% (mn)	Viscosité à 100°C ¹ : ML 4'	Echauf- fement ² : (°C)	Résistance au fluage à froid ³	Indice d' abrasion : Pico ⁴	Indice d' usure sur route ⁵
20 I-E :	20	: 77	: 9,44	: 12	: 131	: 114
I-F :	36,5	: 100	: 29,4	: 25	: 81	: 79
I-G :	38,0	: 71	: 22,2	: 18	: 163	: 115
I-H :	37,5	: 76	: 22,8	: 20	: 170	: 110

1, 2, 3, 4, 5 : voir Tableau III

Les compositions de caoutchouc I-E à I-H, après vulcanisation pendant 30 mn à 149°C, ont les caractéristiques suivantes :

Composition :	Résistance à la traction (kg/cm ²)	Module à 300%	Allongement (%)	Dureté (Shore A)
30 I-E :	295	: 1940	: 510	: 68
I-F :	214	: 590	: 670	: 69
I-G :	233	: 2100	: 460	: 72
I-H :	245	: 2080	: 500	: 72

35

70 46457

EXEMPLE 2

L'exemple suivant illustre l'effet de l'ordre dans lequel certains des ingrédients sont ajoutés. Pour chacune des compositions de caoutchouc II-A à II-D, on utilise la formule suivant :

5

T A B L E A U VII

<u>Ingrédients ajoutés dans le mélangeur Banbury</u>		<u>Parties</u>
SBR-1502 (caoutchouc butadiène-styrène non pigmenté, froid)		100
10 Silice Hi-Sil 233 (marque de fabrique)		60
Circosal 596 ¹ (huile de type naphénique)		10
Phényl-bêta-naphtylamine		1
Flexamine		1
<u>Ingrédients ajoutés dans le broyeur</u>		<u>Parties</u>
15 Disulfure de 2,2'-benzothiazole		1,5
Di-ortho-tolylguanidine		1,5
Soufre		2,75

20

¹ Marque de fabrique de la Sun Oil Company.

La composition II-A comprend en outre 1,5 partie de mercaptopropyl triméthoxysilane, que l'on ajoute au cours du mélange dans le mélangeur Banbury, et 4 parties d'oxyde de zinc, que l'on ajoute durant le mélange dans le broyeur de finissage. La composition de caoutchouc II-B comprend 1,5 partie de mercaptopropyl triméthoxysilane et 4 parties d'oxyde de zinc, ces substances étant ajoutées toutes les deux durant le mélange dans le mélangeur Banbury. Les compositions de caoutchouc II-C et II-D ne contiennent pas d'agent d'accouplement, mais contiennent 4 parties d'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc est ajouté à la composition du caoutchouc II-C durant le mélange dans le broyeur et la composition de caoutchouc II-D reçoit l'oxyde de zinc durant le mélange dans le mélangeur Banbury. La composition II-A est fabriquée suivant une méthode préférée conforme à la présente invention. On constate que les compositions II-A à II-D ont les caractéristiques suivantes, lorsqu'elles sont soumises à des essais suivant les méthodes normalisées d'essais décrites ci-dessus.

T A B L E A U VIII

	Compo- sition	Vulcanisa- tion à 90% (mm)	Viscosité à 100°C ML 4'	Echauf- fement (°C)	Résistance au fluage à froid	Indice d' abrasion Pico	Indice d' usure sur route
5	II-A :	22,5 :	61 :	5,00 :	10 :	105 :	111,3
	II-B :	22,5 :	64 :	13,9 :	13 :	87 :	95,0
	II-C :	32,5 :	66 :	25,0 :	20 :	68 :	79,2
	II-D :	37,5 :	68 :	27,2 :	29 :	68 :	73,9

10 1, 2, 3, 4, 5 : voir Tableau III

T A B L E A U IX

(Compositions vulcanisées pendant 30 mn à 149°C)

	Composition	Module à 300% d'allongement (kg/cm ²)	Résistance à la traction (kg/cm ²)	Dureté (Shore A) ⁷
15	II-A :	131,7	234	66
	II-B :	102,9	198	69
20	II-C :	52,1	180,4	70
	II-D :	40,1	171,9	72

6, 7 : voir Tableau IV

25 Les tableaux VIII et IX montrent que la composition de caoutchouc II-A utilisée pour fabriquer des bandes de roulement de bandages suivant la présente invention présente une amélioration substantielle des caractéristiques suivantes : temps de vulcanisation, viscosité, résistance à la traction, valeurs des modules, résistance au fluage à froid, indice d'abrasion Pico, et indice d'usure sur route.

EXEMPLE 3

30 L'exemple suivant illustre l'efficacité de la présente invention, lorsque l'agent d'accouplement (par exemple, le mercapto-propyl triméthoxysilane) est ajouté à la matière caoutchouteuse de base et réagit avec celle-ci, avant la préparation de la composition par mélange. On dissout environ 90 g d'un caoutchouc butadiène-styrène
35 dans environ 2000 ml de benzène. On règle la température de la solution à environ 60°C et on chasse de la solution l'oxygène dissous. On ajoute à la solution environ 2,7 g de mercaptopropyl triméthoxysilane que l'on fait réagir avec le caoutchouc en présence d'un peroxyde comme

- catalyseur. On fait précipiter dans la solution le produit de la réaction en ajoutant lentement à la solution environ 4000 ml de méthanol sous agitation constante. Le produit de la réaction est lavé, puis séché sous vide à 40°C. 100 parties du produit réactionnel caoutchouc-
- 5 agent d'accouplement contenant environ 3% en poids de mercaptopropyl triméthoxysilane sont placées dans un mélangeur Banbury et on y ajoute les ingrédients suivants : silice Hi-Sil 233 (marque de fabrique de PPG Industries, Inc.)- 60 parties; oxyde de zinc - 4 parties ; di-ortho-tolylguanidine - 1,5 partie; soufre - 2,5 parties ; acide
- 10 stéarique - 5,0 parties ; disulfure de benzothiazole - 0,75 partie ; et phényl-bêta-naphtylamine - 1,0 partie. A titre de comparaison, on prépare une composition de caoutchouc similaire III-B sensiblement identique à la composition de caoutchouc III-A, excepté qu'elle ne contient pas de mercaptopropyl triméthoxysilane. Les deux compositions
- 15 de caoutchouc sont vulcanisées pendant 60 mn à 149°C. Les compositions de caoutchouc III-A et III-B sont soumises à des essais conformément aux méthodes normalisées décrites ci-dessus et l'on constate qu'elles ont les propriétés suivantes :

T A B L E A U X

20

	Composition III-A	Composition III-B
Module à 100% (kg/cm ²)	107,7	28,8
Résistance à la traction (kg/cm ²)	210	225
25 Allongement de rupture (%)	170	515
Dureté (Shore A)	86	85
Indice d'abrasion Pico	128	66

30 EXEMPLE 4

- Cet exemple illustre le mode de réalisation de la présente invention dans lequel l'agent d'accouplement ou composé difonctionnel est mis à réagir avec la silice, avant l'incorporation de la silice à la charge de caoutchouc. 60 parties de silice Hi-Sil 233 sont séchées
- 35 à 105°C. On prépare une bouillie en ajoutant 600 parties de toluène à la silice sèche. On ajoute à la bouillie du mercaptopropyl triméthoxysilane en une quantité de 1,8 partie et on agite la bouillie pendant 2 h. On chasse ensuite le toluène. On prépare une composition de caoutchouc IV-A en mélangeant 100 parties de SBR 1503 ; 60 parties de

silice (contenant 3% de mercaptopropyl triméthoxysilane); 4 parties d'oxyde de zinc; 0,7 partie de disulfure de benzothiazole; 1,5 partie de di-ortho-tolylguanidine; 2,5 parties de soufre; 1,0 partie de phényl-bêta-naphtylamine. A titre de comparaison, on prépare une composition de caoutchouc IV-B similaire, toutefois en utilisant de la silice ne contenant pas de mercaptopropyl triméthoxysilane. Les compositions de caoutchouc IV-A et IV-B sont soumises à des essais conformément aux méthodes normalisées décrites ci-dessus et l'on constate qu'elles ont les caractéristiques suivantes :

10

T A B L E A U X I

	Composition IV-A	Composition IV-B
Module à 100% (kg/cm ²)	40,8	22,5
15 Résistance à la traction (kg/cm ²)	239,3	186
Allongement de rupture (%)	260	600
Dureté (Shore A)	75	85

EXEMPLE 5

20

Cet exemple illustre l'effet que la quantité de l'agent d'accouplement a sur l'indice d'usure sur route de la bande de roulement du bandage.

T A B L E A U X I I

25	Composition de caoutchouc	<u>V-A</u>	<u>V-B</u>	<u>V-C</u>
	<u>Ingrédients ajoutés dans le mélangeur Banbury :</u>			
	SBR-1502	98	98	98
	Silice Hi-Sil 233 (marque de fabrique)	60	60	60
30	Mercaptopropyl triméthoxysilane	1,5	1,0	0,75
	Circosol 596 (marque de fabrique)	10	10	10
	Phényl-bêta-naphtylamine	1	1	1
	Flexamine G (marque de fabrique)	1	1	1
	<u>Ingrédients ajoutés dans le broyeur:</u>			
35	Disulfure de 2,2'-benzothiazole	1,5	1,5	1,5
	Di-ortho-tolylguanidine	1,5	1,5	1,5
	Soufre	2,75	2,75	2,75
	Charge principale à ZnO (1/3 de caoutchouc butadiène-styrène et 2/3 d'oxyde de zinc)	6	6	6

On mélange les ingrédients sensiblement comme décrit dans l'exemple 1. L'indice d'usure sur route de la composition de caoutchouc V-A est de 111,3; celui de la composition de caoutchouc V-B est de 110,0 ; et celui de la composition de caoutchouc V-C est de
5 102,8.

Bien que la présente invention ait été décrite en référence aux détails spécifiques de modes particuliers de réalisation de celle-ci, ces derniers ne doivent pas être considérés comme en limitant la portée, qui est définie par les revendications ci-après.

R E V E N D I C A T I O N S

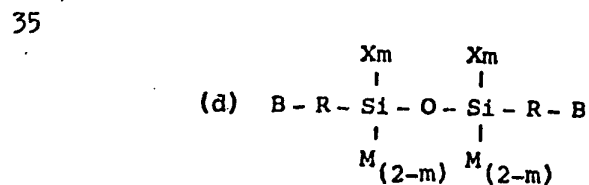
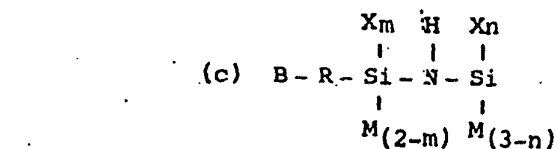
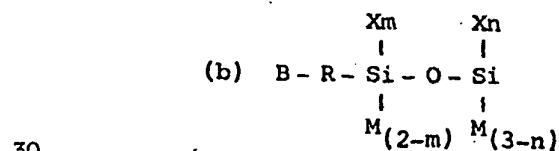
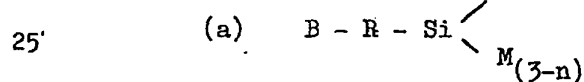
1.- Bande de roulement de bandage, caractérisée en ce qu'elle
 5 est faite en une composition de caoutchouc vulcanisée renfermant le
 produit de réaction d'un polymère caoutchouteux; un pigment siliceux
 de renforcement finement divisé; et un agent d'accouplement de formule
 générale A-R-B, dans laquelle A représente un groupe fonctionnel
 capable de réagir pour assurer la liaison avec le pigment siliceux,
 B représente un groupe fonctionnel capable de réagir pour assurer la
 10 liaison avec le polymère caoutchouteux, et R représente un groupe
 fonctionnel reliant A et B.

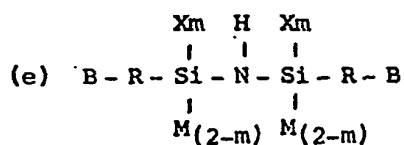
2.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 1,
 caractérisée en ce que A assure la liaison avec le pigment siliceux
 par l'intermédiaire d'un atome de silicium.

15 3.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 1, caracté-
 risée en ce que B assure la liaison avec le polymère caoutchouteux
 par l'intermédiaire d'un atome de soufre.

4.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 1,
 caractérisée en ce que R est un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 10
 20 atomes de carbone.

5.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 1, caracté-
 risée en ce que l'agent d'accouplement a une formule générale choisie
 parmi les formules suivantes : X_n

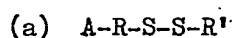




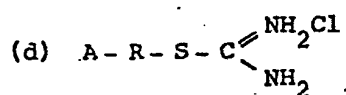
- 5 dans lesquelles X est un atome d'halogène ou un oxy-groupe de formule générale OR' dans laquelle R' est un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, ou acyle, ou l'un de ces groupes portant des substituants; dans lesquelles M est un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, 10 ou acyle, ou l'un de ces groupes portant des substituants; dans lesquelles \underline{m} est le nombre 1 ou 2 et \underline{n} est le nombre 1, 2, ou 3.

6.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent d'accouplement a une formule générale choisie parmi les formules suivantes :

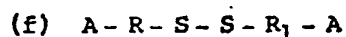
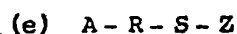
15



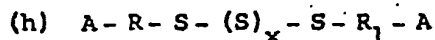
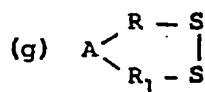
20



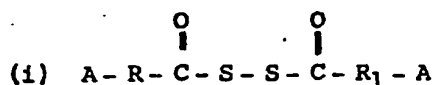
25

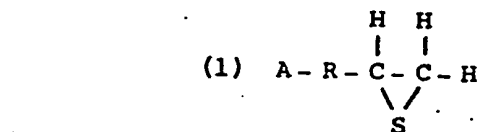
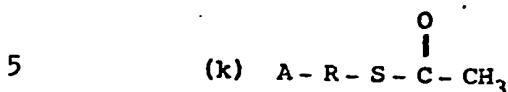
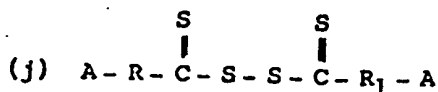


30



35





dans lesquelles R' est un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, ou acyle, ou l'un de ces
15 groupes portant des substituants, dans lesquelles R₁ est un groupe alkyle, x est un nombre compris entre 0 et 6 et Z est un reste chlorure ou bromure.

7.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit agent d'accouplement est le mercapto-
20 propyl triméthoxysilane ou le mercaptopropyl triéthoxysilane.

8.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 7, caractérisée en ce que la composition de caoutchouc renferme, en poids, 100 parties de caoutchouc, de 40 à 90 parties de pigment siliceux de renforcement finement divisé, et de 0,1 à 15 parties d'agent de renfor-
25 cement.

9.- Bande de roulement de bandage suivant la revendication 8, caractérisée en ce que ladite composition de caoutchouc renferme des ingrédients polaires et en ce que l'on fait réagir ledit agent d'accouplement avec ladite silice avant d'ajouter lesdits ingrédients polaires
30 à ladite composition de caoutchouc.

10.- Matière première vulcanisable pour bande de roulement en caoutchouc, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids, 100 parties de polymère caoutchouteux non saturé, de 40 à 90 parties de pigment siliceux de renforcement finement divisé, et de 0,1 à 15 parties
35 d'agent d'accouplement.